

УДК 543.423

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС)

А.Конье, С.Веласкез
Фирма «HORIBA Jobin Yvon»
Фирма HORIBA Jobin Yvon S.A.S.
16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau, France
agnes.cosnier@jobinyvon.fr

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

Проведено сравнение различных методов повышения чувствительности определения элементов: ультразвуковое распыление, камера-реактор CMA («HORIBA Jobin Yvon», Франция) и процессорно-контролируемое упаривание с помощью устройства DigiPREP («SCP Science», Канада).

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно-связанная плазма, анализ, чувствительность

Агнес Конье - сотрудник фирмы «HORIBA Jobin Yvon».

Область интересов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Автор более 30 публикаций.

Себастьян Веласкез - сотрудник фирмы «HORIBA Jobin Yvon».

Область интересов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Автор более 10 публикаций.

Введение

В декабре 2001 г. французские власти опубликовали Президентский декрет № 2001-1220, касающийся состава воды, предназначенной для пищевого потребления (за исключением минеральных вод), поверхностных и сточных вод. Декрет установил предельно допустимые уровни содержания элементов (мкг/л) в воде, которая может быть использована для пищевого потребления: 100 - As, 1000 - Ba, 5 - Cd, 50 - Cr, 1 - Hg, 50 - Pb и 10 - Se.

Определение содержания As, Hg, Pb, Sb и Se вызывает серьезные затруднения по чувствительности определений при анализе методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Спектрометр ULTIMA-2 все же соответствует предъявленным требованиям: пределы обнаружения перечисленных элементов в чистой воде ($LD = 3 \cdot SKO_{хол}$) составляют около 1,5 мкг/л (кроме 0,4 мкг/л - для Hg), а пределы количественного определения ($LQ = 3,3 \cdot LD$) - 5 мкг/л.

Для определения ртути можно использовать

камеру-реактор СМА (систему генерирования гидридов одновременно с получением аэрозоля для определения остальных элементов).

В то же время, если желательно получить более достоверные результаты, т.е. снизить значения LD как минимум в два раза по сравнению с установленными пределами, предлагаются следующие решения:

- использовать ультразвуковой распылитель (улучшение LD от 5 до 20 раз в зависимости от определяемого, но количественное определение В и Hg невозможно);

- использовать камеру-реактор СМА (улучшение LD в 5-6 раз для As, Sb, Se и в 30 раз для Hg; определение содержания Pb требует применения специфических реагентов.)

- использовать предварительное концентрирование раствора при нагревании в графитовом блоке.

Все эти способы применимы для линейки приборов ИСП-ОЭС производства «HORIBA Jobin Yvon».

Далее приведен пример определения свинца в сточных водах аккумуляторного завода. Решение с предварительным концентрированием представляется наиболее применимым (простым и эффективным).

Вначале методику проверили на многоэлементных растворах, а затем сфокусировали внимание на определении свинца на уровне 3 мкг/л (будущая норма содержания Pb).

Условия анализа

Анализ проводили на спектрометре ULTIMA-2 при условиях, приведенных в табл. 1.

Таблица 1
Используемые операционные параметры

Мощность генератора	1000 Вт
Плазмообразующий газ	12 л/мин
Промежуточный газ	0,2 л/мин
Распыляющий газ	0,7 мл/мин (3 атм)
Распылитель/Распылительная камера	Мейнхард КЗ/Циклоническая
Увлажнитель аргона	Выключен
Диаметр трубки инжектора	3,0 мм
Входная/выходная щель	20/15 мкм
Перистальтический насос	20 об/мин

Аналитические параметры методики измерения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аналитические параметры

Элемент	Длина волны, нм	Режим измерения	Экспозиция, с	Напряжение ФЭУ, В	Усиление ФЭУ
Al	167,020	максимум	3	600	100
As	189,042	максимум	4	850	100
Be	313,042	максимум	3	600	100
Cd	228,802	максимум	3	750	100
Cr	205,552	максимум	3	600	100
Cu	324,754	максимум	3	650	100
Fe	259,940	максимум	3	600	100
Mn	257,610	максимум	3	650	10
Ni	231,604	максимум	3	680	100
Pb	220,353	максимум	4	850	100
Sb	206,833	максимум	4	850	100
Se	196,026	максимум	4	850	100
Zn	213,856	максимум	3	600	100

Градуировку проводили по двум точкам: 0 и 100 мкг/л в подкисленной (0,5%-ной HNO₃) деионированной воде (VWR, фирмы Suprapur). Применяли автоматическую оптимизацию для обеспечения линейности градуировки на 5-6 порядков.

Условия выпаривания

Готовили два искусственных многоэлемент-

ных раствора на базе одноэлементных стандартных растворов SPEX Certiprep или PRECIS из расчета 5 и 10 мкг/л в 50 мл 1% HNO₃ (полипропиленовые цилиндрические пробирки).

Пробирки помещали в систему разложения DigiPREP (SCP Science) представляющую собой графитовый блок на 24 пробирки. При нагревании пробирки закрывали «часовыми стеклами» из полипропилена для предотвращения взаим-

ного загрязнения проб. Температуру контролировали с помощью электронного зонда. Пробирки совместимы с автосемплером AS-500 «HORIBA Jobin Yvon», что исключает возможность загрязнения или потерь при переносе растворов.

Программируемый нагрев в течение 8 часов при 98°C: подъем до 98°C за 30 мин и выдержка при этой температуре 8 часов. Автоматика нагрева позволяет проводить упаривание ночью, в нерабочее время. Остаток доводили до метки 10 мл деионизированной водой. Пробирки градуированы до 50 мл с шагом 5 мл. Метка 50 мл сертифици-

рована по точности ($\pm 0,25$ мл) в соответствии с классом «А» волюметрического стандарта ASTM. Примечание: анализ ртути требует стабилизации путем добавления нескольких капель KMnO_4 .

Результаты

В табл. 3 приведены результаты измерений. Воспроизводимость результатов определений (табл. 4) проверяли с помощью трех искусственных растворов свинца (3 мкг/л), стабилизированных 1% HNO_3 . Использовали линию свинца 220,353 нм.

Таблица 3

Элемент	5 мкг/л концентрирование в 5 раз				10 мкг/л концентрирование в 5 раз			
	Содержание, мкг/л	СКО, мкг/л	СКО, %	Полнота, обнаружения %	Содержание, мкг/л	СКО, мкг/л	СКО, %	Полнота обнаружения, %
As 188.983	25,32	0,65	2,58	101,3	49,34	0,61	1,24	98,7
As 193.695	26,27	0,80	3,03	105,1	52,08	1,21	2,33	104,2
Cd 214.438	26,04	0,23	0,87	104,1	52,84	0,36	0,69	105,7
Cd 226.502	25,39	0,25	0,97	101,6	51,66	0,45	0,87	103,3
Cd 228.802	24,82	0,16	0,66	99,3	51,28	0,27	0,52	102,6
Co 228.616	24,95	0,34	1,36	99,8	50,68	0,33	0,66	101,4
Co 231.160	25,11	0,42	1,68	100,5	51,18	0,38	0,74	102,4
Cr 205.552	26,07	0,16	0,63	104,3	52,23	0,45	0,85	104,5
Cr 206.149	26,30	0,32	1,23	105,2	52,50	0,48	0,92	105,0
Fe 238.204	25,14	0,24	0,96	100,6	50,77	0,33	0,65	101,5
Fe 239.562	25,37	0,22	0,87	101,5	51,36	0,19	0,37	102,7
Ni 216.556	26,06	0,21	0,80	104,2	53,22	0,41	0,77	106,4
Ni 221.647	24,88	0,23	0,92	99,5	52,49	0,36	0,69	105,0
Ni 231.604	25,23	0,26	1,02	100,9	52,37	0,24	0,47	104,7
Ni 232.003	25,32	0,32	1,25	101,3	52,96	0,52	0,98	105,9
Pb 216.999	24,17	1,22	5,06	96,7	50,30	0,88	1,74	100,6
Pb 220.353	24,44	0,54	2,19	97,8	50,09	0,67	1,34	100,2
Sb 206.833	26,10	0,50	1,90	104,4	53,57	1,08	2,02	107,1
Sb 217.581	25,78	0,41	1,57	103,1	51,36	0,75	1,47	102,7
Se 196.026	22,68	0,53	2,35	90,7	48,89	0,83	1,69	97,8
Zn 202.551	24,74	0,14	0,58	99,0	50,62	0,22	0,44	101,2
Zn 206.191	24,35	0,15	0,62	97,4	49,46	0,19	0,39	98,9
Zn 213.856	24,09	0,10	0,43	96,4	50,04	0,21	0,42	100,1

Таблица 4

Воспроизводимость и полнота определения свинца в растворах

Образец	Введено 3 мкг/л и выполнено 5-кратное концентрирование				Содержание в исходном образце, мкг/л	
	Содержание, мкг/л	СКО, мкг/л	СКО, %	Полнота определения, %		
Проба 1	13,87	1,06	7,67	92,5	Содержание	СКО
Проба 2	15,57	1,56	10,04	103,8		
Проба 3	14,15	1,15	8,12	94,3		
Среднее	14,53				2,91	0,18
СКО	0,91					
СКО, %	6,27					

В табл. 5 приведены результаты анализа реального образца сточной воды с учетом 5-кратного концентрирования.

Таблица 5

Результаты анализа образца сточной воды

Элемент	Длина волны, нм	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Al	167,020	6,4	32,2
Cd	228,802	0,1	0,5
Cr	205,552	0,6	2,8
Cu	324,754	128	642
Ni	231,604	5,1	25,7
Pb	220,353	3,5	17,3

Заключение

Методика с предварительным концентриро-

ванием достаточно проста и надежна при определении содержания элементов на уровне микрограмм/литр, учитывая вступающие в силу нормативы. Степень концентрирования можно оптимизировать с учетом пределов обнаружения конкретного прибора. Методика может быть использована для приборов ULTIMA-2 и ACTIVA фирмы «HORIBA Jobin Yvon». Более того, эти приборы, имея широкий диапазон линейности градуировочного графика, благодаря детекторам ФЭУ и ПЗС последнего поколения, а также высокому качеству оптики и радиальному наблюдению плазмы, способны обеспечить надежное проведение анализа микро- и макрокомпонентов в концентрированном растворе.

* * * * *

METHODS FOR INCREASING THE SENSITIVITY OF QUANTIFICATION OF ELEMENTS IN THE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

A. Cosnier, S. Velasquez

Different methods to enhance the sensitivity were compared: ultrasonic nebulization, camera-reactor CMA («HORIBA Jobin Yvon», France) and processor controlled evaporation using DigiPREP (SCP Science, Canada).

Keywords: atomic-emission spectroscopy, inductively coupled plasma, analysis, sensitivity